

⑨

Int. Cl.:

C 07 c, 119/04

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑩

Deutsche Kl.: 12 o, 22

⑪

Deutschland

⑫

## Offenlegungsschrift 2252 068

⑬

Aktenzeichen: P 22 52 068.9

⑭

Anmeldetag: 24. Oktober 1972

⑮

Offenlegungstag: 10. Mai 1973

Ausstellungsriorität: —

⑯

Unionspriorität

⑰

Datum: 25. Oktober 1971

⑱

Land: Großbritannien

⑲

Aktenzeichen: 49458-71

⑳

Bezeichnung: Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten

㉑

Zusatz zu: —

㉒

Ausscheidung aus: —

㉓

Anmelder: Quimco GmbH, Zürich (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG. Steffens, J., Dipl.-Ing. Dr. rer. nat., Patentanwalt, 8032 Lochham

㉔

Als Erfinder benannt: Gee, Herbert Leonard, Dorking, Surrey (Großbritannien)

DT 2252 068

Patentanwalt  
Dr. J. Steffens  
8032 Lochham/Michn., Mozartstr. 24  
Tel. (0811) 872551

24. Oktober 1972

Quim-4

Quimco GmbH, Hegibachstraße 74, CH-8032 Zürich, Schweiz

---

Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten

---

Die Erfindung betrifft ein kontinuierliches Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten durch Phosgenierung von organischen Aminen.

Nach einer herkömmlichen Methode wird eine Lösung eines Amins mit einer Lösung von Phosgen in einem organischen Lösungsmittel umgesetzt, um die entsprechenden Isocyanate herzustellen. Dieses Verfahren wird bekanntlich bei Temperaturen bis zu 240°C, sowie unter Drücken bis zu 70 Atmosphären durchgeführt. Ferner ist es bekannt, die Aminlösung mit Phosgen in zwei Stufen umzusetzen. In der ersten Stufe bildet sich dabei das Carbamoylchlorid, indem man die Temperatur unterhalb etwa

130°C hält. In der zweiten Stufe wird das Carbamoylchlorid bei einer höheren Temperatur aufgespalten. Bei diesen herkömmlichen Verfahren wird im allgemeinen ein hoher Überschuß des Phosgens über das Amin eingesetzt, was im zweistufigen Verfahren auch in der zweiten Stufe, d.h. der Hochtemperaturstufe, der Fall ist.

Ein Nachteil dieser bekannten Verfahren besteht in der langen für den vollständigen Ablauf der Gesamtreaktion erforderlichen Zeitspanne. Ein weiterer, auf diese lange Reaktionszeit und den Bedarf an einem hohen Phosgenüberschuß zurückzuführender Nachteil besteht in der im Verhältnis zur Amin-Zufuhrgeschwindigkeit erforderlichen hohen Menge an Phosgen und phosgenhaltigem Reaktionsgemisch. Es werden dadurch umfangreiche und kostspielige Anlagen aus korrosionsbeständigen Werkstoffen erforderlich. Im Falle eines Auftretens von Undichtigkeiten erhöht sich ferner die toxische Gefährdung.

Noch schwerwiegender sind die vorgenannten Probleme bei der Herstellung von Isocyanaten aus weniger reaktiven Aminen, insbesondere aliphatischen und cycloaliphatischen Aminen, deren entsprechende Isocyanate steigende wirtschaftliche Bedeutung besitzen.

Isocyanate neigen bekanntlich bei erhöhten Temperaturen zur Polymerisation und Decarboxylierung. Untersuchungen im Rahmen der Erfindung haben ergeben, daß bei einer Erhöhung der Umsetzungstemperatur die Zeitspanne für einen vollständigen Reaktionsablauf rascher abnimmt, als die Polymerisationsreaktion an Geschwindig-

digkeit zunimmt. Diese Reaktionen werden ferner durch überschüssiges Phosgen gehemmt, ebenso wie verlustreiche Nebenreaktionen, z.B. die Desaminierung des Amin-hydrochlorids, welches in der ersten Stufe der Umsetzung des Phosgens mit dem Amin gemeinsam mit dem Carbamoylchlorid gebildet wird. Durch das überschüssige Phosgen werden ferner die bei der Umsetzung des eingesetzten Amins mit dem Isocyanat-Produkt entstehenden Harnstoffe und Biurete zersetzt.

Bei Durchführung der Phosgenierungsreaktion bei einer Temperatur oberhalb der Temperatur der reversiblen Spaltung der Harnstoffbindung (d.h. im Bereich von 150 bis 180°C) für die meisten einfachen aromatischen Polyharnstoffe, jedoch unterhalb der Temperatur der irreversiblen Desaminierung von aromatischen Aminen und der Temperatur der irreversiblen Decarboxylierung von Isocyanaten zu Carbodiimiden (d.h. oberhalb 180°C), erzielt man eine hohe Isocyanatausbeute, wobei nur ein geringfügiger Phosgenüberschuß erforderlich ist. Um jedoch eine konstante und gleichmäßige Abführung der Reaktionswärme zu gewährleisten, wird gemäß der herkömmlichen Praxis ein flüssiges und sich gegenüber den Reaktionskomponenten inert verhaltendes Lösungsmittel eingesetzt. Solche Lösungsmittel lösen die als Zwischenprodukte gebildeten Polyharnstoffe nicht. Es bildet sich ein heterogenes System. Für die vollständige Umwandlung zum Isocyanat sind lange Reaktionszeiten oder hohe Temperaturen erforderlich.

Es ist eine Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein Verfahren zu schaffen, bei dem kein nicht an der Reaktion teilnehmendes, inertes Lösungsmittel und so-

mit kein mit dessen Rückgewinnung und Rückführung verbundener hoher mechanischer Aufwand erforderlich sind. Eine weitere Aufgabe der vorliegenden Erfindung besteht darin, ein entsprechendes Verfahren zur Verfügung zu stellen, bei dem die Reaktion in zwei getrennten Stufen durchgeführt und ein Teil des gebildeten Isocyanats als reaktives Lösungsmittel in das Verfahren zurückgeführt wird. Durch diese Arbeitsweise wird das überschüssige Isocyanat mit dem in der ersten Stufe als Nebenprodukt anfallenden Chlorwasserstoff in einer endothermen Reaktion zur Umsetzung gebracht, wodurch sich die in der ersten Umsetzungsstufe insgesamt freigesetzte Wärmemenge verringert. Ferner wurde gefunden, daß das als Produkt erhaltene Isocyanat ein hervorragendes Lösungsmittel für die verschiedenen Reaktionszwischenprodukte darstellt und daß eine gute Wärmeübertragung bei geringer lokaler Überhitzungsgefahr erfolgt. Durch die Vornahme der Reaktion bei einem beliebigen Druck oberhalb des zur Aufrechterhaltung eines einphasigen Reaktionssystems erforderlichen Drucks bewirken die Druckabhängigkeit der spezifischen Wärme und der Reaktionsexothermie, daß die Temperatur weniger stark ansteigt. Es wurde festgestellt, daß sich die Reaktion adiabatisch durchführen läßt. Das Produkt der ersten Reaktionsstufe ist das Carbamoylchlorid, welches in überschüssigem, einen geringfügigen Phosgenüberschuß enthaltenden Isocyanat gelöst ist.

Die zweite Stufe wird gleichzeitig und getrennt unter unabhängigen Bedingungen durchgeführt. Diese Stufe umfaßt die thermische Pyrolyse des im Isocyanat-Produkt gelösten Carbamoylchlorids. Durch Einführen des ungekühlten Gemisches aus der ersten Stufe in ein beheiztes Gefäß und Verringerung des Druckes durch Ab-

lassen von gelöstem Phosgen und gasförmigem Chlorwasserstoff, welcher bei der Pyrolyse des Carbamoylchlorids als Nebenprodukt anfällt, bildet sich ein nicht-flüchtiger Rückstand von im zurückgeführten Isocyanat gelöstem Isocyanat-Produkt. Dieser Rückstand kann ebenso wie das gasförmige Gemisch aus Phosgen und Chlorwasserstoff nach einer beliebigen herkömmlichen Methode aufgearbeitet werden. Wegen des großen Unterschiedes der Siedepunkte von Chlorwasserstoff, Phosgen und der überwiegenden Mehrheit der Mono- und Polyisocyanate ist nur eine einfache Gewinnungs- und Reinigungsanlage erforderlich.

Wegen der in beiden Reaktionsstufen herrschenden hohen Temperatur ist die Gesamtreaktionszeit sehr kurz und liegt in der Größenordnung von 5 bis 60 Sekunden. Dies gestattet den Einsatz von Röhrenreaktoren eines niedrigen Volumens sowie von korrosionsbeständigen Materialien. Durch die resultierende Kosteneinsparung und Gefahrverminderung werden die höheren Kosten für Hochdruckpumpen und Kontrolleinrichtungen bei weitem ausgeglichen. Gemäß der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung werden das überschüssige Phosgen und der als Nebenprodukt anfallende Chlorwasserstoff bei einem Druck oberhalb Atmosphärendruck voneinander getrennt, damit Kühlwasser von Normaltemperatur verwendet werden kann und die Anwendung einer im Verhältnis zum Durchsatz platzsparenden Anlage erleichtert wird.

Gemäß der nachstehend zu beschreibenden bevorzugten erfindungsgemäßen Ausführungsform wird die zweite Reaktionsstufe bei einem mittleren Druck anstatt beim Enddruck des Systems durchgeführt, damit ein größerer

Spielraum zur Variierung der Phosgenkonzentration in der zweiten Stufe geschaffen wird. Diese Arbeitsweise stellt jedoch kein unabdingbares Erfordernis der Erfindung dar.

Bei der zu beschreibenden bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird die erste Reaktionsstufe adiabatisch durchgeführt. Dabei werden alle Reaktionskomponenten bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 180°C eingespeist. Die Temperatur am Auslaß für die Reaktionskomponenten wird im Bereich von 180 bis 250°C gehalten, wobei der auferlegte Druck konstant im Bereich von 100 bis 300 Atmosphären gehalten wird. Die Verweilzeit der Reaktionskomponenten in der Reaktionszone soll vorzugsweise 5 bis 150 Sek. betragen. Die zweite Reaktionsstufe wird isotherm durchgeführt. Dabei werden alle Reaktionskomponenten bei Temperaturen im Bereich von 120 bis 250°C eingespeist; der auferlegte Druck wird konstant im Bereich von 3 bis 30 Atmosphären gehalten. Die durchschnittliche Verweilzeit der Reaktionskomponenten in der Reaktionszone der zweiten Stufe soll vorzugsweise im Bereich von 3 bis 30 Min. liegen. Das von der zweiten Stufe abgezogene Isocyanat-Produkt wird vor der Rückführung vorzugsweise auf eine Temperatur im Bereich von 50 bis 80°C abgekühlt.

Gemäß der in der beiliegenden Zeichnung, welche die wesentlichen Teile der Vorrichtung und die verschiedenen Ströme und Temperaturen zeigt, veranschaulichten bevorzugten Ausführungsform wird flüssiges Phosgen als Frischmaterial dem rohen, zurückgeführten Phosgen einverlebt, welches sich im Vorratsbehälter 1 bei einem Druck von oberhalb 3 Atm. befindet. Die Aminzufuhr wird vom Flüssigkeits-Vorratsbehälter 2 her

vorgenommen, welcher bei einem Druck von 3 Atm. mit Hilfe einer bei diesem Druck gehaltenen, darüber befindlichen Stickstoffgasschicht gehalten wird. Der Vorratsbehälter 2 wird mit Hilfe von Heizschlangen auf 80°C aufgeheizt, damit das Amin in flüssigem Zustand gehalten wird. Rohes, zurückgeführtes Isocyanat-Produkt befindet sich im Vorratsbehälter 3 unter einer Schicht eines Dampfgemisches aus Phosgen und Chlorwasserstoff bei einem Druck von 3 Atm. und wird mit Hilfe von Kühl-/Heizschlangen bei einer Temperatur von 80°C gehalten.

Rohes, flüssiges Phosgen mit einer Temperatur von 21°C und einem Druck von 3 Atm. wird zur Phosgenpumpe 4 übergeführt, wo sein Druck auf 100 Atm. erhöht wird. Anschließend wird es durch den Vorerhitzer 5 zum statischen Turbulenz-Fließmischer 6 übergeführt, wo es mit zurückgeführtem Isocyanat-Produkt zu einer homogenen Lösung verarbeitet wird. Das zurückgeführte Isocyanat-Produkt wird aus dem Behälter 3 bei 80°C und einem Druck von 3 Atm. abgezogen und bei einem Druck von 100 Atm. mit Hilfe der Pumpe 7 durch den Vorerhitzer 8 geführt, in welchem seine Temperatur vor der Einführung in den Mischer 6 auf 150°C erhöht wird. Die den Mischer 6 verlassende Phosgen/Isocyanat-Lösung wird durch das Ventil 9 aufgetrennt. Etwa zwei Drittel des Stromes werden zum statischen Turbulenz-Fließmischer 10 abgezweigt und dort mit geschmolzenem Amin vermischt. Das Amin wird mit Hilfe der Pumpe 11 vom Vorratsbehälter 2 bei 80°C und einem Druck von 3 Atm. abgezogen, auf einen Druck von 100 Atm. eingestellt und in den Amin-Vorerhitzer 12 übergeführt, in welchem seine Temperatur vor der Einführung in den statischen Mischer 10 auf 150°C erhöht wird. Das reagierende Gemisch strömt vom Mischer 10 in den benachbarten Röhrenreaktor 13, in welchem die erste Reaktionsstufe unter adiabatischen Bedingungen, welche mit Hilfe des Mischers 10 und des

309819/1162

thermisch isolierten Röhrenreaktors 13 erzeugt werden, abgeschlossen wird. Die den Röhrenreaktor 13 verlassenden Reaktionsprodukte strömen isentropisch durch das Druckminderungsventil 14, welches sie mit einem Druck von 20 Atm. verlassen. Unmittelbar danach werden die Produkte in ein als Trennvorrichtung 15 dienendes Gefäß eingeführt, in welchem die Temperatur auf etwa 150°C absinkt. Anschließend werden die Hauptmenge des Chlorwasserstoffs und ein Teil des Phosgens verdampft. Diese Dämpfe ziehen aus der Trennvorrichtung 15 über das Druckminderungsventil 16 zur Niederdruck-Dampfleitung ab. Das flüssige Gemisch in der Trennvorrichtung 15 fließt in das Reaktionsgefäß 17 ab, welches über ein zur Trennvorrichtung 15 führendes Ausgleichsrohr bei einem Druck von 20 Atm. sowie mit Hilfe eines Heizmantels bei einer Temperatur von 220°C gehalten wird. Das restliche Drittel des in das Ventil 9 eingeführten Stromes des Phosgen/Isocyanat-Gemisches wird über das Druckverminderungsventil 18, in welchem sein Druck isentropisch auf 20 Atm. absinkt, in das Reaktionsgefäß 17 eingeführt. Abgestreifter Phosgen- und Chlorwasserstoffdampf verlassen das Reaktionsgefäß 17 und werden über das die Gefäße 15 und 17 verbindende Ausgleichsrohr in die Trennvorrichtung 15 eingeführt, wo sie sich mit entwichenen Dämpfen vereinigen. Der Inhalt des Reaktionsgefäßes 17 wird ständig gerührt und fließt kontinuierlich über das Druckminderungsventil 20 in die Trennvorrichtung 19 über. Die Verweilzeit im Reaktionsgefäß 17 beträgt durchschnittlich eine halbe Stunde. Innerhalb dieser Zeitspanne wird die zweite Reaktionsstufe in Gegenwart einer erhöhten Menge von zurückgeführtem Isocyanat und von etwas überschüssigem, gelöstem Phosgen abge-

schlossen. Während dieser Verweilzeit werden im wesentlichen alle Spurenanteile von ungelösten Polyharnstoffen gelöst und zersetzt. Die das Reaktionsgefäß 17 verlassende Flüssigkeit besteht nun im wesentlichen gänzlich aus Isocyanat-Produkt, welches eine gewisse Menge von gelöstem Phosgen und Chlorwasserstoff enthält. Im Anschluß an die isentropische Expansion beim Durchströmen des Druckminderungsventil 20 wird das Gemisch aus Flüssigkeit und Dämpfen in der Trennvorrichtung 19 aufgetrennt. Die Dämpfe, welche einen Druck von 3 Atm. aufweisen, vereinigen sich mit ähnlichen Dämpfen, die aus dem Druckminderungsventil 16 abziehen. Beide Dampfströme weisen eine Temperatur von etwa  $150^{\circ}\text{C}$  auf. Die vereinigten Dämpfe werden in die bei niedriger Temperatur und niedrigem Druck betriebene Destillationskolonne 21 als dampfförmige Beschickung eingespeist. Das heiße, flüssige Isocyanat-Produkt verläßt die Trennvorrichtung 19 bei etwa  $150^{\circ}\text{C}$  und strömt in den Vorratsbehälter 3 für das zurückgeführte Isocyanat, welcher mit Hilfe einer Wasser-Kühlschlange bei  $80^{\circ}\text{C}$  gehalten wird. Eine der Amin-Beschickung entsprechende Teilmenge des Isocyanats im Vorrats-Behälter 3 wird über das Dosierventil 22 zum Druckminderungsventil 23 über und in den Dünnschichtverdampfer 24 eingeführt, welcher bei einem Druck von 1 Atm. betrieben wird. Im Dünnschichtverdampfer 24 werden alle Spurenanteile von flüchtigen Substanzen einschließlich der Spurenmengen von gelöstem Phosgen und Chlorwasserstoff abgestreift. Aus dem Dünnschichtverdampfer 24 wird das erhaltene Isocyanat-Produkt bei  $200^{\circ}\text{C}$  in den Vorratsbehälter 25 abgegeben. Dort wird es - abhängig von der für den jeweiligen Gebrauch vorgenommenen Entnahme - mit Hilfe einer in den Behälter eingebauten Kühlschlange auf  $50^{\circ}\text{C}$  abgekühlt.

Die in die Destillationskolonne 21 einströmenden Dämpfe werden in Chlorwasserstoffgas-Kopfprodukt und Phosgen aufgetrennt, indem man das Phosgen zwischen dem Umkocher 26 und dem mit wasser auf 21°C gekühlten Kühler 27 unter Rückfluß kochen läßt. Das ungelöst in flüssigem Phosgen verbleibende Chlorwasserstoffgas verläßt den Kühler 27 bei 21°C und einem Druck von 3 Atm. im Gemisch mit etwas Phosgendampf und wird in die unter Druck betriebenen Kühlfallen 28 und 29 eingespeist. Dort wird im wesentlichen das gesamte restliche Phosgen kondensiert. Der mit einem Taupunkt von -60°C bei einem Druck von 3 Atm. abgelassene Chlorwasserstoff verläßt die Kühlfalle 29 über das Druckminderungsventil 30 bei 1 Atm.; der Chlorwasserstoff wird zurückgewonnen oder anderswo eingesetzt. Die Phosgen-Flüssigkeit, welche gelösten Chlorwasserstoff enthält, strömt vom kombinierten Kühlfallen-Sammel- und Phosgen-Vorratsbehälter 1, welcher mit Hilfe einer Wasser-Kühlschlange bei 21°C gehalten wird, zum Kreislauf zwischen Destillationskolonne 21 und Umkocher 26. Dort wird der gelöste Chlorwasserstoff abgestreift. Heißes, flüssiges Phosgen, welches eine sehr geringe Menge gelösten Chlorwasserstoff enthält, strömt vom unteren Teil der Destillationskolonne 21 über den wassergekühlten Wärmeaustauscher 31 ab und wird mit Hilfe der Phosgenpumpe 4 zurückgeführt.

Die nachstehenden Beispiele erläutern die Erfindung.

#### Beispiel 1

10 kg rohes, zurückgeführtes 4,4'-Diphenylmethan-diisocyanat (rohes MDI), welches gelöstes Phosgen und gelösten Chlorwasserstoff enthält, werden bei

80°C und einem Druck von 3 Atm. in einer Atmosphäre eines dampfförmigen Gemisches aus Phosgen und Chlorwasserstoff gelagert.

Ferner werden 8 kg rohes, zurückgeführtes, flüssiges Phosgen, welches gelösten Chlorwasserstoff enthält, bei 21°C und einem Druck von 3 Atm. in einer Atmosphäre eines dampfförmigen Gemisches aus Phosgen und Chlorwasserstoff aufbewahrt.

Schließlich wird 1 kg 4,4'-Diaminodiphenylmethan (MDA) in flüssiger Form bei 80°C und einem Druck von 3 Atm. in einer inerten, sauerstofffreien Atmosphäre gelagert.

Die 10 kg rohes MDI und die 8 kg rohes Phosgen werden beide gleichzeitig kontinuierlich innerhalb einer Zeitspanne von 1 Stunde mit konstanter Geschwindigkeit in einen statischen Turbulenz-Fließmischer eingespeist. Im Mischen bildet sich eine homogene, flüssige Lösung, welche dann durch eine Heizvorrichtung strömt, in der ihre Temperatur auf 148 bis 150°C erhöht wird. Anschließend werden zwei Drittel des Stromes in einen zweiten statischen Turbulenz-Strömungsmischer und in das daran angeschlossene Reaktionsgefäß eines Volumens von 100 ml übergeführt. Sowohl der Mischer als auch das Reaktionsgefäß weisen einen Isoliermantel auf. Gleichzeitig mit diesem Strom eines Gemisches aus rohem Phosgen und rohem MDI werden durch den zweiten statischen Turbulenz-Fließmischer und das Reaktionsgefäß 0,5 kg geschmolzenes MDA kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit innerhalb eines Zeitspanne von 1 Stunde hindurchgeführt.

Die Temperatur des strömenden Inhalts des Reaktionsgefäßes bleibt infolge der adiabatischen Freisetzung von Reaktionswärme im wesentlichen konstant bei 240°C. Der Druck im Reaktionsgefäß wird konstant bei 98 bis 100 Atm. gehalten. Die Reaktionsprodukte werden kontinuierlich in eine bei einem konstanten Druck von 20 Atm. gehaltene Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung übergeführt. Die flüssige Phase strömt kontinuierlich in ein zweites Reaktionsgefäß mit einem Fassungsvermögen von 5 Liter, welches durch äußere Beheizung bei einer Temperatur von 218 bis 220°C gehalten wird. Gleichzeitig wird das restliche Drittel des Stromes des vorerhitzten Gemisches aus rohem MDI und rohem Phosgen kontinuierlich in dieses 5 Liter-Reaktionsgefäß übergeführt. Die Reaktionsprodukte aus diesem zweiten Reaktionsgefäß werden kontinuierlich in eine zweite Dampf/Flüssigkeits-Trennvorrichtung abgeführt, welche bei einem konstanten Druck von 3 Atm., sowie durch äußere Beheizung bei einer Temperatur von 148 bis 150°C gehalten wird. Die flüssigen Reaktionsprodukte werden kontinuierlich in den Vorratsbehälter für das rohe, zurückgeführte MDI abgelassen.

Etwa 1 kg rohes MDI wird kontinuierlich mit konstanter Geschwindigkeit innerhalb einer Zeitspanne von 1 Stunde in einer solchen Weise, daß im Vorratsbehälter für das rohe MDI ein konstantes Niveau beibehalten wird, in einen Dünnschichtverdampfer übergeführt. Der Dünnschichtverdampfer, der bei einem Druck von 3 Atm. betrieben wird und eine Manteltemperatur von 218 bis 220°C aufweist, dient zur Abtrennung des im rohen MDI gelösten Phosgens und Chlorwasserstoffs.

Es wird eine Ausbeute von 94% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte MDA, erzielt. Das Produkt besitzt einen Siedepunkt von 188°C (2Torr) und einen Schmelzpunkt von 37 bis 38°C.

Beispiel 2

10 kg rohes, zurückgeführtes Phenylisocyanat, welches gelöstes Phosgen und gelösten Chlorwasserstoff enthält, wird bei 80°C und einem Druck von 3 Atm. in einer Atmosphäre eines dampfförmigen Gemisches aus Phosgen und Chlorwasserstoff gelagert.

Ferner wird 1 kg Anilin bei 80°C und 3 Atm. in einer inerten, sauerstofffreien Atmosphäre aufbewahrt.

Schließlich werden 8 kg rohe, zurückgeführte Phosgen-Flüssigkeit, welche gelösten Chlorwasserstoff enthält, in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise gelagert.

Gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 1 wird in zwei Reaktionsstufen das Phosgen mit dem Phenylisocyanat vermischt und die erhaltene Lösung nach Vorerhitzen auf 148 bis 150°C mit dem ebenfalls auf 148 bis 150°C vorerhitzten Anilin vermischt. Die Temperaturen, die Drücke und die Strömungsverteilung werden genau wie in Beispiel 1 innerhalb einer Zeitspanne von 1 Stunde aufrechterhalten.

Die Reaktion liefert etwa 1 kg/Std Phenylisocyanat entsprechend einer Ausbeute von 96 % der Theorie, bezogen auf das eingesetzte Anilin. Das Produkt besitzt einen Siedepunkt von 55 bis 57°C (16 Torr).

Beispiel 3

10 kg rohes, zurückgeführtes 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat, welches gelöstes Phosgen und gelösten Chlorwasserstoff enthält, wird bei einer Temperatur von 80°C und einem Druck von 3 Atm. in einer Atmosphäre eines dampfförmigen Gemisches aus Phosgen und Chlorwasserstoff gelagert.

Ferner wird 1 kg 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan bei 80°C und 3 Atm. in einer inerten, sauerstofffreien Atmosphäre aufbewahrt.

Schließlich werden 8 kg rohe, zurückgeführte Phosgen-Flüssigkeit, welche gelösten Chlorwasserstoff enthält, in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise gelagert.

Gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 1 wird in zwei Reaktionsstufen das Phosgen mit dem 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat vermischt und die erhaltene Lösung nach Vorerhitzen auf 148 bis 150°C mit dem ebenfalls auf 148 bis 150°C vorerhitzten 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan vermischt. Die Temperatur, die Drücke und die Strömungsverteilung werden genau wie in Beispiel 1 innerhalb einer Zeitspanne von 1 Stunde aufrechterhalten.

Die Reaktion liefert etwa 1 kg/Std 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat entsprechend einer Ausbeute von 82% der Theorie, bezogen auf das eingesetzte 4,4'-Diaminodicyclohexylmethan. Das Produkt besitzt einen Siedepunkt von 167 bis 168°C (1,5 Torr).

Beispiel 4

10 kg rohes, zurückgeführtes Gemisch aus äquimolaren Anteilen von Phenylisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat, welches Phosgen und Chlorwasserstoff in gelöster Form enthält, wird bei 80°C und einem Druck von 3 Atm. in einer Atmosphäre eines dampfförmigen Gemisches aus Phosgen und Chlorwasserstoff gelagert.

Ferner wird 1 kg eines äquimolaren Gemisches aus Anilin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan bei 80°C und 3 Atm. in einer inerten, sauerstofffreien Atmosphäre aufbewahrt.

Schließlich werden 8 kg rohe, zurückgeführte Phosgen-Flüssigkeit, welche gelösten Chlorwasserstoff enthält, in der in Beispiel 1 beschriebenen Weise gelagert.

Gemäß der Arbeitsweise von Beispiel 1 wird in zwei Reaktionsstufen das Phosgen mit dem Gemisch aus dem Mono- und dem Di-isocyanat vermischt und die erhaltene Lösung nach Vorerhitzen auf 148 bis 150°C mit dem ebenfalls auf 148 bis 150°C vorerhitzten Gemisch aus Anilin und 4,4'-Diaminodiphenylmethan vermengt. Die Temperatur, der Druck und die Strömungsaufteilung werden genau wie in Beispiel 1 innerhalb einer Zeitspanne von 1 Stunde aufrechterhalten.

Die Reaktion liefert etwa 1 kg/Std eines Gemisches von Phenylisocyanat und 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat entsprechend einer Ausbeute an gemischem Produkt von 94%, bezogen auf das Gewicht der eingesetzten gemischten Amine.

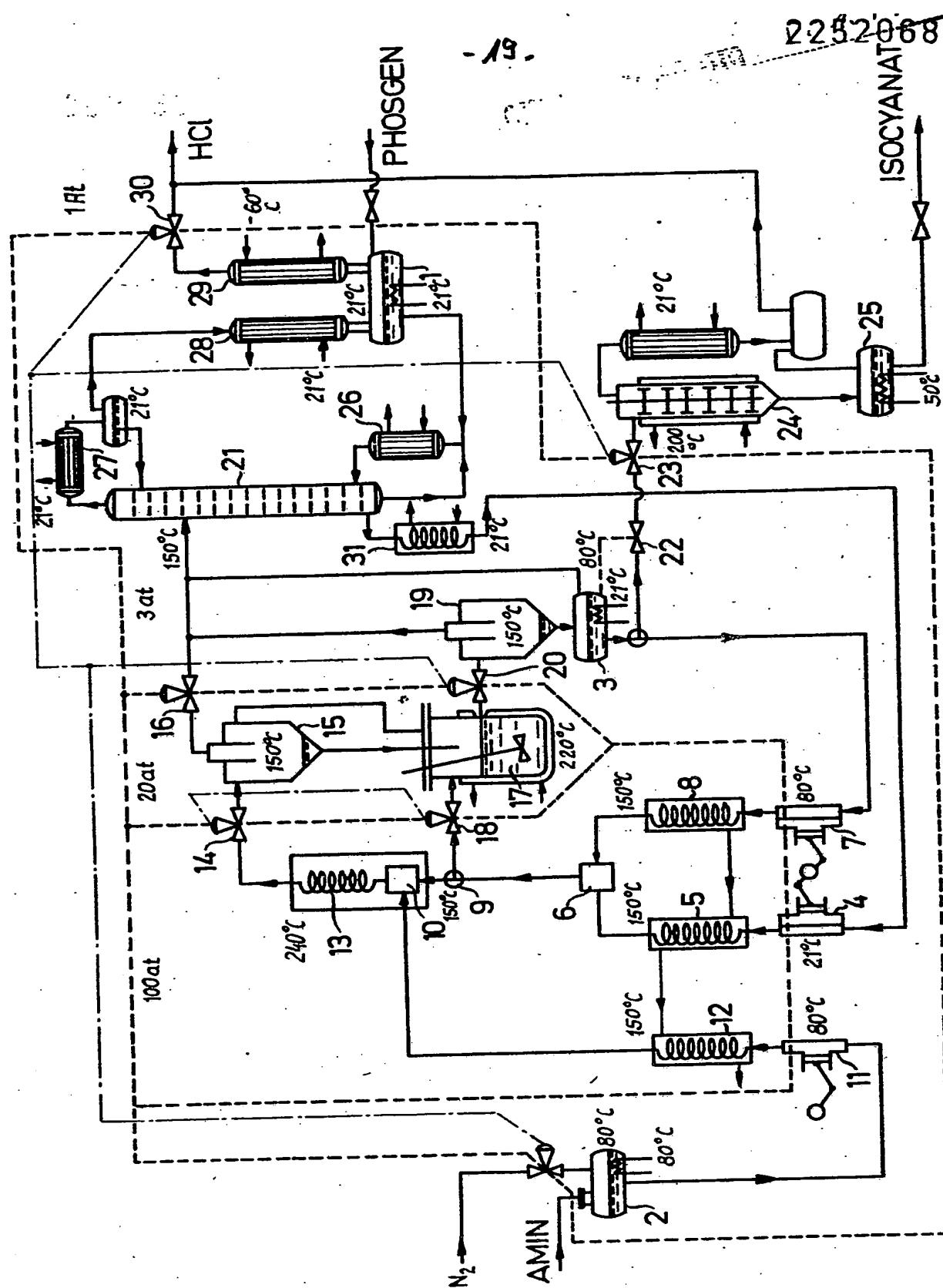
Durch Vakuumdestillation des Reaktionsproduktes werden eine Ausbeute von 95% der Theorie an Phenylisocyanat (Siedepunkt 55 bis 57°C bei 16 Torr, sowie von 93% der Theorie an 4,4'-Diphenylmethandisocyanat (Siedepunkt 187 bis 188°C bei 2 Torr und Schmelzpunkt 37 bis 38°C) erzielt.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Isocyanaten aus einem Amin und Phosgen, wobei das auf eine Temperatur unterhalb seiner Zersetzungstemperatur bei überatmosphärischem Druck vorerhitzte Amin zuerst mit vorerhitztem Phosgen in Gegenwart eines Überschusses an einem organischen Isocyanat bei solchen Temperaturen und Drücken zur Umsetzung gebracht wird, daß die Reaktion in einer homogenen, flüssigen Phase unter hauptsächlicher Bildung von organischen(n) Carbamoylchlorid(en) abläuft, welche(s) in flüssigem, überschüssigem Phosgen und einem Überschuß eines organischen Isocyanats gelöst ist(sind) und anschließend in einer zweiten Stufe diese(s) organische(n) Carbamoylchlorid(e) unter Einfluß von Hitze bei einem niedrigeren Druck aufspaltet, wobei man das dem eingesetzten Amin entsprechende Isocyanat im Gemisch mit dem im Überschuß zugesetzten Isocyanat erhält.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte organische Isocyanat dem eingesetzten Amin entspricht, so daß das Produkt eine erhöhte Menge des zugesetzten Isooyanats darstellt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein primäres Amin ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein Polyamin ist.
5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin keine anderen funktionellen Gruppen als zur Reaktion mit Phosgen befähigte Aminogruppen aufweist.

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein Reaktionsprodukt eines Aldehyds oder Ketons mit einem organischen, primären, aromatischen Monoamin darstellt.
7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Amin ein durch Nitrierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffes und anschließende Reduktion der Nitroverbindung erhaltenes Produkt ist.
8. Verfahren nach Anspruch 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das zugesetzte Isocyanat ein beliebiges Isocyanat oder Gemisch von Isocyanaten darstellt, welches durch Verwendung der in den Ansprüchen 3 bis 7 beschriebenen Amine erhalten wurde.
9. Verfahren nach Anspruch 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Isocyanat ein Monoisocyanat ist.

~~ORIGINAL~~



309819/1162

12 0 22 AT: 24.10.72 OT: 10.05.73

ORIGINAL INSPECTED